

20. 10. 2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED

01 NOV 2004

WIPO

PCT

EPO4/10923

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 45 815.8

Anmeldetag: 30. September 2003

Anmelder/Inhaber: Schott Glas, 55122 Mainz/DE

Bezeichnung: Antimikrobielle Glasoberflächen

IPC: C 03 C, A 01 N, F 25 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Schmidt C.

Antimikrobielle Glasoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen sowie deren Verwendung.

5

Die antimikrobielle Wirkung von Silberionen ist gut bekannt und wird in unterschiedlichen Bereichen wie z.B. bei der Wasseraufbereitung (AgCl) oder im medizinischen Bereich eingesetzt. Silber wird hierbei für den Menschen als weitgehend unbedenklich eingestuft.

10

Silberhaltige Glaspulver werden z.B. in einer Reihe von Schriften als anorganische Biozide beschrieben. Hierbei handelt es sich in der Regel um Gläser mit geringer hydrolytischer Beständigkeit. Die Gläser neigen dazu sich zumindest teilweise in wässrigen Systemen aufzulösen oder aber sehr stark Ionen abzugeben.

15

So werden in US 5290544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen SiO_2 und sehr hohen B_2O_3 bzw. hohen P_2O_5 -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew % auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei frei werdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell.

20

25

Auch in JP-A-92178433A wird ein wasserlösliches Glaspulver mit $\text{SiO}_2 < 37$ Gew% als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen >1 Gew % beschrieben.

30

In US 6143318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung in Kombinationen mit Cu, Silber und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um

wasserlösliche Gläser, die niedrige SiO_2 -Konzentrationen und sehr hohen P_2O_5 -Gehalte aufweisen.

Antimikrobielle silberhaltige Borosilikatgläser bzw. Borophosphatgläser werden in den Schriften JP 10218637, JP08245240, JP 07291654, JP 03146436 JP2000264674, JP2000203876 beschreiben.

Speziell antimikrobielle Glasoberflächen werden in den folgenden Schriften behandelt:

Die JP 152982 beschreibt eine antimikrobielle Glasoberfläche deren Wirksamkeit durch photokatalytisches TiO_2 hervorgerufen wird.

Aus der JP 56096 sind Glasuren die Cu, Zn oder Ag enthalten für den Bereich Sanitärkeramik bekannt geworden.

Die JP 342326 beschreibt Polymerbeschichtungen von Metallen, wobei die Polymere Glaspartikel enthalten.

Aus der JP 214186 sind antimikrobielle Ausrüstung von Substraten wie z.B. Gläsern durch das Aufbringen von feinen SiO_2 -Partikeln (3-200nm), die Ag, Cu oder Zn enthalten bekannt geworden.

Die JP 316320 beschreibt Gläser mit Alkali-Konzentrationen zw. 0,1 – 50 mol %. wobei das Glas in eine Salzschnmelze, die Silbersalze enthält getaucht wird. Hierbei kommt es zum Ionenaustausch und eine Schicht die zw. 0,01-50 mol % Silber Ionen und Schichtdicken von 0,01 bis 500 μm wird erzeugt.

Die JP 254631 beschreibt antimikrobielle Beschichtungen von Gläsern Silber Kupfer Cobalt. Die Beschichtung wird einem Temperaturprozess zur Erhöhung der Härte unterworfen.

Die EP 0 942 351 beschreibt Glassubstrate, die als Touch Panels Verwendung finden. Bei diesen wird ein anorganisches Biozid und ein Silicon enthaltender Binder auf die Glasoberfläche aufgebracht.

5 Die JP 84721 beschreibt die Herstellung von antimikrobiellen Pulvern durch Einbrennen zwischen 400-1000 °C von silberhaltigen Komponenten und thermischer Reduktion des Silber so dass sich ein metallischer Silberfilm an der Oberfläche bildet.

10 Die JP 2000001727 beschreibt eine Oberflächenmodifizierungsmethode bei der eine Flüssigkeit auf die Oberfläche von Glas während eines kontinuierlichen Herstellungsprozesses aufgebracht wird.

15 In der WO 02/40180 wird ein Verfahren zum Aufbringen einer Beschichtung, umfassend ein antimikrobielles Agens auf ein Glassubstrat, das im Inneren eines Kühlschranks Verwendung findet, beschrieben. Das in der WO 02/40180 beschriebene Verfahren hat aber stets das Aufbringen einer Beschichtung, die das antimikrobielle Agens enthält und mit Hilfe eines UV-Prozesses ausgehärtet wird, zum Gegenstand. Die Schichtdicke beträgt ungefähr 20 µm.

20 Die EP 1270527 beschreibt ein Produkt mit einer Glasschicht, wobei das Produkt ein Substrat umfasst, das eine Glasschicht aufweist und die Glasschicht antibakterielle Metallionen umfasst, die durch einen Ionenaustausch zwischen einem Alkali- und einem Metallion oder einem
25 Erdalkali und einem Metallion in der Glasschicht existiert. Die Temperaturen mit denen die antimikrobiellen Ionen in die Glasschicht eindiffundieren sind sehr niedrig und liegen unterhalb von 60° C.

30 Aus der DE 69408096 ist eine bakterizide und fungizide Glasur-Zusammensetzung für Keramikerzeugnisse bekannt geworden, die eine silberhaltige Substanz und ein feuerbeständiges Material und/oder Glas umfasst.

Die US 2002/0001604 A1 beschreibt ein Verfahren um ein antibakteriellen, ein antifungizides und ein gegen Algen wirkendes Produkt herzustellen, bei dem eine antibakterielle, antifungizide oder gegen Algen wirkende Komponente von der Oberfläche in das Innere des Produktes diffundiert und so eine antibakterielle Schicht ausbildet.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und in einer bevorzugten Ausführungsform eine antimikrobielle Glas- und Glaskeramikoberflächen bereitzustellen, die möglichst nur an der Oberfläche antimikrobiell wirken und möglichst keine Substanzen an die Umgebung abgeben, so dass eine möglichst geringe Belastung der Umgebung erfolgt. Die antimikrobielle Wirkung soll über eine möglichst lange Zeitdauer möglichst gleichmässig vorhanden sein. Des weiteren soll die Erfindung ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen Oberfläche zur Verfügung stellen.

Die Oberfläche soll gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide, auf jeden Fall eine biostatische Wirkung zeigen. Gegenüber höheren Lebewesen sollen keinerlei schädigende Wirkungen auftreten. Die Oberfläche soll insbesondere im Lebensmittelbereich, Medizinbereich, Haushaltsbereich einsetzbar sein. Insbesondere sollen die im Lebensmittel- und Haushaltsbereich eingesetzten antimikrobiellen Glasoberflächen im Inneren von Kühlgeräten, beispielsweise Kühlschränken oder Gefriertruhen Verwendung finden.

Die Aufgabe der Erfindung wird in einem ersten Aspekt der Erfindung durch Herstellung einer antimikrobiellen Glasoberfläche mittels Ionenaustausch in Salzbädern erhalten.

Bei Gläsern die Alkalien oder aber auch Erdalkalien enthalten sind, können durch Ionenaustausch in flüssigen Salzbädern bei Temperaturen nahe T_g

antimikrobiell wirkende Ionen wie Ag, Cu, Zn, Sn in die Oberfläche eindiffundiert werden.

5

Bei alkalifreien Gläsern können auch einfache Diffusionsprozesse zur Einlagerung in der Oberfläche führen. Dies führt überraschender Weise ebenfalls zu hinreichend antimikrobiellen Oberflächen.

10

Durch unterschiedliche Temperaturzyklen können unterschiedliche Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden. Ein Beispiel für Tiefenprofile ist in den Figuren 2 und 5 gezeigt.

15

Auch durch Rücktausch in Salzbädern ohne antimikrobielle Ionen, z.B. Na-Nitrat, oder andere antimikrobielle Ionen können spezifische Wirkungen hinsichtlich Langzeitwirkung und -stärke erreicht werden.

20

Durch Temperungen nach dem Ionenaustausch können die antimikrobiellen Metallionen von der Oberfläche in das Innere des Glases diffundieren und sozusagen „vergraben“ werden.

25

Die antimikrobielle Wirkung kann mit Farbwirkungen durch z.B. Silberkolloide oder ionische Absorption ergänzt werden.

30

Für bevorzugte Anwendungen wird der Prozess so geführt, dass keine Verfärbung des Glases stattfindet und eine möglichst grosse Transmission, bevorzugt im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleistet bleibt.

Spannungen durch unterschiedliche thermische Dehnung des ionenausgetauschten und des nicht ausgetauschten Glas können auftreten. Dies kann in einer vorteilhaften Ausführungsform genutzt werden um z.B. ein chemisch vorgespanntes Glas mit einer antimikrobiellen Oberfläche zu erhalten.

Um hinreichende antimikrobielle Effekte zu erzielen sind bei den erfindungsgemäßen Ionenaustauschverfahren sehr kurze Behandlungszeiten hinreichend. Die Behandlungszeiten können unter 60 min unter 10 min oder unter 5 min liegen.

5

Auch die Behandlungstemperaturen können im Fall der Schmelzbäder zwischen Temperaturen von 50 °C oberhalb von T_g der Gläser bis hinunter zu den Schmelztemperaturen der Salzbäder erfolgen.

10

Neben Schmelzbädern können auch Schmelzpasten, beispielsweise AgCl-AgNO₃ und/oder ZnCl₂ und/oder ZnNO₃-haltige Pasten aufgetragen oder eingebrannt werden. Aufgetragene Pasten können nach der Temperung problemlos abgebürstet werden.

15

Durch geeignetes Schmelzen und Temperaturführung kann z.B. an der Oberfläche eine Austauschrate von bis nahezu 100 % erreicht werden.

20

In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung können statt einer Oberflächenreaktion mit Salzschnmelzen auch temperaturgesteuerte Oberflächenreaktionen mit anorganischen oder organischen antimikrobiellen Metallverbindungen direkt oder in Lösungen oder Suspensionen durchgeführt werden.

25

Neben kompakten Glasoberflächen, wie bei Flachglas, Glasröhren, können auch Glaspulver entsprechend behandelt werden und somit biozide wirkende Pulver hergestellt werden. Pulver können hierbei von Partikelgrößen unter 1 µm bis hinzu Glaskügelchen mit mehreren Millimeter Durchmesser sein.

30

Auch bei der Behandlung von Glaspulvern können durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen, beispielsweise Temperaturzyklen, unterschiedliche Tiefenprofile, d. h. Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden.

Entsprechend behandelte Pulver können in Fall,- Rohr- oder Batchöfen kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden

5

Suspensionen können hierbei auch Festkörperpartikel wie antimikrobielle Gläser oder Keramiken enthalten, die im thermischen Prozess aufgesintert werden und bei genügend höher Konzentration eine kompakte Oberflächenschicht ausbilden können. Vorteilhaft sind hierbei z.B. Glaspulver aus Gläsern mit ähnlicher thermischer Dehnung wie das Substratglas und mit niedrigem Tg und VA.

10

Nanopartikel von z.B. TiO_2 , ZnO , CeO_2 können ebenfalls enthalten sein. Bevorzugt sind TiO_2 -Partikel zur Erzielung einer photokatalytisch aktiven Oberfläche, von der eine antimikrobielle Wirkung ausgeht. Auch bei Verwendung von ZnO -Nanopartikeln wird eine antimikrobielle Oberfläche erhalten.

15

20

Das Einbrennen der Schicht kann durch herkömmliches Tempern in widerstands- oder gasbeheizten Öfen oder mit IR-Strahlungsheizung oder mit Hilfe von Laserstrahlung (z.B. CO_2 -Laser, Neodym YAG-Laser) erfolgen. Die Laserwellenlängen und Leistungen müssen entsprechend geeignet ausgewählt werden.

25

Neben dem Aufbringen der Metallverbindungen in Schmelzen, Lösungen und Suspensionen können auch Polymere z. B. in Form von Folien auf die Glasoberfläche gebracht werden und dann durch thermische Aktivierung z.B. mittels Lasern, z. B. CO_2 -Laser, falls notwendig auch orts aufgelöst die Metallionen eindiffundiert und gegebenenfalls auch reduziert werden.

30

Mittels Laser oder anderen Strukturierungverfahren können auch definierte antimikrobielle Strukturen auf die Oberflächen aufgebracht werden. Diese können z.B. im Bereich der Biotechnologie eingesetzt werden.

- 5 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können auch Glaskeramikoberflächen eine antimikrobielle Wirkung verliehen werden.

Glaskeramiken können sowohl vor als auch nach der Keramisierung den Prozess zur antimikrobiellen Ausrüstung durchlaufen.

- 10 Die auf die Glas- oder Glaskeramik aufgetragenen Lösungen können aufgesprüht, gewalzt oder gedruckt werden.

- 15 Die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, können beispielsweise sein:

- 20 Ag-Chlorid
Ag-Nitrat
Ag-Oxid
Ag
Ag- organische Verbindungen
Ag – anorganische Verbindungen

- 25 Cu-Oxid
Zn-Oxid
Zn-Nitrat
Zn-Chlorid

- 30 Cu,Zn- organische Verbindungen
Cu,Zn anorganische Verbindungen

sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei

Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

Auch sind Kombinationen der antimikrobiellen Substanzen möglich.

- 5 Zinkverbindungen weisen gegenüber Ag-Verbindungen den Vorteil auf, dass sie nicht zu einer signifikanten Verfärbung der Glasoberflächen führen.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform findet eine antimikrobielle Ausrüstung der Oberflächen im Produktionsprozess des Glases oder im Anschluss daran statt. Hierbei sind eine Kombination der antimikrobiellen Ausrüstung mit Heissformgebungsverfahren wie Ziehen, Pressen, Walzen, Floaten, Keramisieren von besonderem Interesse.

- 15 Auch im Heissnachbearbeitungsschritten, wie beispielsweise dem thermischen oder chemischen Vorspannen kann ebenfalls eine antimikrobielle Ausrüstung erfolgen.

Als Gläser, die mit einer antimikrobiellen Glasoberfläche ausgerüstet werden, kommen Flachglas, Rohrglas, Pressglas etc. in Betracht.

- 20 Insbesondere eine Kombination der antimikrobiellen Ausrüstung mit dem chemischen Vorspannen ist vorteilhaft, da dem entsprechenden Bad zum Vorspannen des Glases nur Silbersalz zugesetzt werden muss. Anwendungen findet die Erfindung beispielsweise bei Harddisks, Fernsehschirmen, Brillengläsern oder thermisch vorgespanntem Glas, wie antimikrobiellen Sichtscheiben, Laborglas oder auch Küchengeräten.
- 25

Teilweise ist nur eine einseitige oder aber nur eine Aussen- oder Innenausrüstung eines Glases bzw. Glashohlkörpers erwünscht.

- 30 Vorteilhafterweise wird dies durch ein Besprühen mit Lösungen, Suspensionen oder das temporäre Aufbringen von Pasten auf die jeweilige Oberfläche erreicht.

Auch Kugel, Faser, Granulat und Pulveroberflächen von Gläsern können mit der Erfindung antimikrobiell ausgerüstet werden.

5 Für Pulver, Kugeln, Fasern und Granulate bieten sich zudem weitere Möglichkeiten der antimikrobiellen Ausrüstung an, wie z. B. folgendes Verfahren mit den Schritten:

- Mischen bzw. Mahlen der Glasmassen mit entsprechenden Lösungen und Suspensionen, z. B. in einer wässrigen Silbernitratlösung;
- anschliessendes Trocknen oder Brennen, so dass eine mehr oder weniger feste Verbindung zwischen antimikrobiellen Substanzen und dem Trägerglas gebildet wird.

15 Das Trocknen kann z.B. in Form von Gefrier-, Mikrowellen- oder Ofentrocknung durchgeführt werden. Das Brennen kann z.B. kontinuierlich oder diskontinuierlich in Fallöfen, Gasöfen, Kammeröfen, Drehrohröfen, Mikrowellenöfen, Strahlungsöfen erfolgen.

20 Im Faserziehprozess können Fasern bzw. Rohling vor oder während des Ziehens besprüht werden oder nach dem Ziehen besprüht und weiteren thermischen Prozessen unterzogen werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelbaren Gläser sind z. B.

25 Alkalisilicatgläser
Kalknatrongläser
Alkalierdalkalisilicatgläser
Borosilicatgläser
Aluminiumsilicatgläser
30 Erdalkalisilicatgläser
Phosphatgläser
Boratgläser

Sulfophosphatgläser

5 Insbesondere die nachfolgenden technischen Gläser bzw. Glaskeramiken Duran®, Fiolax®, Suprax®, Ceran® , D263, B270, AF37, AF45 Borofloat 33, Borofloat 40, Robax, (Markennamen bzw. Bezeichnungen der Firma Schott Glas, Mainz) oder im Bereich der optischen Gläser : BK7 (Bezeichnung der Firma Schott Glas, Mainz), Faseroptik, Kugellinsen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer antimikrobiellen Glasoberfläche, d. h. antimikrobiell ausgerüstet werden.

15 Werden Gläser mit keiner guten chemischen Beständigkeit verwandt, erfolgt durch Reaktionen an der Glasoberfläche in wässrigen Medien die Freisetzung von Ionen. Die Freisetzung von Ionen kann in bestimmten Anwendungsfällen erwünscht sein, da so eine weiterreichende biozide Wirkung erreicht wird.

Falls chemisch beständige Gläser verwandt werden, ist der Ionenaustausch mit dem wässrigen Medium gering und es wird im wesentlichen eine biozide Wirkung an der antimikrobiellen Glasoberfläche erreicht.

20 Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

25 In Tabelle 1 sind Beispiele für Glaszusammensetzungen angegeben, die mit einer antimikrobiellen Oberflächen durch Ionenaustausch in der Schmelze ausgerüstet werden.

Glaszusammensetzungen, die durch Ionenaustausch in der Schmelze mit einer antimikrobiellen Schicht ausgerüstet wurden:

	Ausf 1	Ausf 2
SiO ₂	45	71,2
Al ₂ O ₃	0	0,35
CaO	25	9,6
MgO	0	4,0
Fe ₂ O ₃	0	0,1
Na ₂ O	25	14,1
K ₂ O		0,05
P ₂ O ₅	5	

[illegible]

Bei dem Ausführungsbeispiel 1 handelt es sich um Kalk-Natron-Glas in Form einer Glasscheibe mit einer hohen Ionenabgabe, d. h. sehr reaktiven Oberfläche in wässrigem Medium.

5

Der Ionenaustausch wurde in einer Silber-Nitrat-Schmelze mit einem Gehalt von 100 % Silbernitrat durchgeführt. In Tabelle 2 sind die Temperaturen T (°C) sowie die Zeiten t (h) für die der Austausch durchgeführt wurde sowie die Konzentration von Ag₂O in 0 – 2 µm und 2 – 4 µm Tiefe, angegeben.

Tabelle 2: Ag₂O-Konzentration von ionengetauschten Gläsern in Abhängigkeit von der Tiefe

15	Glastyp	(°C)	t (h)	Tiefe	
				0-2µm	2-4µm (%m/m Ag ₂ O)
15	Ausf.1	240	1	27,0	11,7
	Ausf.1	240	2	30,7	31,9
	Ausf.1	240	4	35,9	35,9
	Ausf.1	260	2	34,9	32,9
20	Ausf.1	295	1	36,6	39,9
	Ausf.1	295	2	42,0	41,8

25

Hierbei bezeichnet T die Austauschtemperatur, t die Austauschzeit und 0 – 2 µm sowie 2 – 4 µm den Anteil der Ag₂O in der angegebenen Tiefe gemessen von der Glasoberfläche.

30

In Figur 1 ist das Ergebnis des Hemmhof-Testes für verschiedene Bakterienarten gezeigt. Hierbei bezeichnet 1 eine unbehandelte Probe, 3 eine Probe bei der bei 240° C für zwei Stunden der Ionenaustausch in der 100 % Ag-Nitrat-Schmelze stattfand, 5 eine Probe bei der bei 295° C ein Austausch für zwei Stunden stattfand und 7 eine Kontrollprobe. Wie der Hemmhof-Test zeigt diffundieren aus der reaktiven Glasoberfläche Ag-Ionen in das umgebende

wässrige Medium, so dass auch in einem gewissen Abstand zur antimikrobiellen Glasoberfläche noch eine antimikrobielle Wirkung auftritt.

In Figur 2 ist das Konzentrationsprofil von Ag und Na in Abhängigkeit von der Tiefe in μm angegeben. Deutlich zu sehen, ist die Anreicherung von Ag an der Oberfläche. Die Oberfläche ist mit 100 bezeichnet, die Konzentration von Ag mit 110 und die Konzentration von Na mit 120. Das Tiefenprofil wurde mit einer Elektron-Mikro-Sonde aufgenommen. Bei der Probe handelt es sich um ein Kalk-Natron-Glas gemäß Ausführungsbeispiel 1, das bei dem die antimikrobielle Oberfläche durch Ionentausch in einer 100 % Silbernitrat-Schmelze für 4 h bei 240 °C erhalten würde.

Nachfolgend soll ein Kalk-Natron-Glas mit hoher chemischer Beständigkeit und geringer Ionenabgabe in wässrigem Medium sowie guten Austauschigenschaften gemäß Ausführungsbeispiel 2 betrachtet werden.

Die Tabelle 3 gibt in Abhängigkeit von der Austauschtemperatur T, der Austauschzeit t in der Tiefe von 0 – 2 μm und von 2 – 4 μm die Konzentration an Ag_2O an. Die Gläser würden wieder in einer 100 % Silbernitratschmelze für die Zeit t (h) und bei der Temperatur T (°C) einer Ionenaustauschreaktion unterzogen.

Tabelle 3: Ag_2O -Konzentration von ionengetauschten Gläser in einer 100 % Ag-Nitrat-Schmelze.

Glastyp	(°C)	t (h)	0-2 μm	2-4 μm (%m/m Ag_2O)
Ausf.2	240	1	14,4	1,9
Ausf.2	240	2	18,8	11,2
Ausf.2	240	4	23,2	16,7
Ausf.2	260	2	22,1	18,5
Ausf.2	295	1	22,9	21,1
Ausf.2	295	2	19,9	25,4

In Figur 3 ist der Hemmhof-Test angegeben. Wie gut zu erkennen wird aufgrund des sehr beständigen Glases keine biozide Wirkung in Entfernung zur Glasoberfläche mehr feststellt. Die biozide Wirkung ist allein auf die Oberfläche beschränkt, wie der Proliferationstest zeigt.

5

In Figur 4 ist das Ergebnis eines Proliferationstests gezeigt. Die Gläser wurden bei 330° C mit einer 5% AgNO₃/ 95% NaNO₃ Schmelze behandelt, und zwar für 7,5 Minuten (Figur 4b), 30 Minuten (Figur 4c) und 2 Stunden (Figur 4d). Figur 4a zeigt eine Referenzprobe, bei der kein Ionenaustausch stattfand. Die Bilder zeigen die optische Dichte des umgebenden Nährmediums. Ein Anstieg der Kurven ist mit Keimwachstum korreliert. Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Austauschzeit eine stärkere biozide Wirkung resultiert und diese in wesentlichen an der Oberfläche auftritt.

15

Figur 5 zeigt das Konzentrationsprofil einer Probe bei der in einer 100 % Ag-Nitrat-Schmelze für 4 h bei 240 °C die Ionen ausgetauscht wurden für Silber und Natrium in Abhängigkeit von der Tiefe von der Oberfläche 200. Die Kurve für Ag mit 210 bezeichnet, die für Na mit 220.

20

Die Ausführungsbeispiele 3 – 11 wurden in einer 100% Ag-Nitrat Schmelze für 100 min bei 250°C einem Ionenaustausch unterzogen.

Die folgende Tabelle gibt die Daten der zum Proliferationstest für die so behandelten Gläser wieder:

	Brutto Onset OD	Ergebnis
Ausf. 3	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 4	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 5	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 6	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 7	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 8	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 9	Limit	hoch antimikrobiell

Ausf. 10	Limit	hoch antimikrobiell
Ausf. 11	Limit	hoch antimikrobiell
Positivkontrolle	>48	bakterizid
Negativkontrolle	10,3	keine Aktivität
MM Medium		
Kontrolle steril	Limit	steril

Die folgende Tabelle zeigt Vergleichsbeispiele die keiner Ag-Nitrat Behandlung unterzogen wurden:

	Brutto Onset OD	Ergebnis
Ausf. 3		
Ausf. 4	6,8	nicht antibakteriell
Ausf. 5	8,4	nicht antibakteriell
Ausf. 6		
Ausf. 7		
Ausf. 8		
Ausf. 9	7,5	nicht antibakteriell
Ausf. 10		
Ausf. 11		
Positivkontrolle	>48	bakterizid
Negativkontrolle	6	keine Aktivität
MM Medium		
Kontrolle steril	Limit	steril

Mit dem Proliferationstest ist es möglich, die antimikrobielle Wirksamkeit von Oberflächen zu bestimmen.

Unter Onset OD wird die optische Dichte in einem umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation, d. h. Bildung von Tochterzellen und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium, erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei

bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset CD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

5 Alternativ zu einem Ionenaustausch in der Schmelze ist es auch möglich, ein Glaspulver antimikrobiell auszurüsten. Als Glaspulver werden Glaspulver aus Kalk-Natron-Gläsern verwandt. Zur antimikrobiellen Ausrüstung wird das Kalk-Natron-Glas in Trommelmühlen unter Zugabe von ca. 5 Gew.% wässriger Silbernitratlösung (2 % AgNO_3 in H_2O dest.) auf eine Partikelgrösse mit $d_{50} < 10$ um gemahlen und anschliessend im Ofen bei 400°C 15 min getempert. Da Pulver wird anschliessend erneut trocken auf einen d_{50} Wert von ca. 5 um gemahlen.

Die erfindungsgemäßen Gläser mit antimikrobieller Oberfläche können als

15

Antimikrobielle Pulver, Fasern, Kugeln,
Pharmaverpackungen,
Babyflaschen,
Glaskeramikkochflächen,
20 in der Medizintechnik bei Fasern und Optiken,
bei Medizingeräten,
bei Pharmaziegeräten,
bei Krankenhausbedarfsartikeln,
bei Artikeln für die Krankenpflege

25

in der Biologie,
in der Viologie,
für jede Art von Haushaltswaren, insbesondere Glasböden, die im Inneren von Kühlschränken Verwendung finden,
angewandt werden.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen, wobei die antimikrobielle Oberfläche eines Glases über Ionenaustausch in Salzbädern hergestellt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen, wobei die antimikrobielle Oberfläche des Glases durch Einbrennen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen erhalten wird.
3. Verfahren Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen, wobei die Oberfläche des Glases durch Einbrennen von salzhaltigen Pasten erhalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, eine oder mehrere der nachfolgenden Verbindungen umfassen:
 - Ag-Chlorid
 - Ag-Nitrat
 - Ag-Oxid
 - Ag
 - Ag- organische Verbindungen
 - Ag – anorganische Verbindungen
 - Cu-Oxid
 - Zn-Oxid
 - Zn-Nitrat
 - Zn-Chlorid
 - Cu,Zn- organische Verbindungen

Cu,Zn anorganische Verbindungen

sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

5

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser Flachgläser sind.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser Glaskugeln sind.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser Glaspulver sind.

15

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser Glasfaser sind.

9. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Lebensmittelbereich.

20

10. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Haushalt.

25

11. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 in Pharmazie und Biotechnologie.

30

12. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Bereich der Pflege.

13. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Bereich der Displays.

5

14. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Bereich der Medizintechnik.

15. Verwendung von Gläsern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8 im Bereich von Krankenhäusern und Praxen.

16. Verwendung von Gläsern mit einer antimikrobiellen Oberfläche hergestellt nach einem der Verfahren 1 bis 8 als Glasböden in Kühlgeräten, insbesondere Kühlschränken.

15

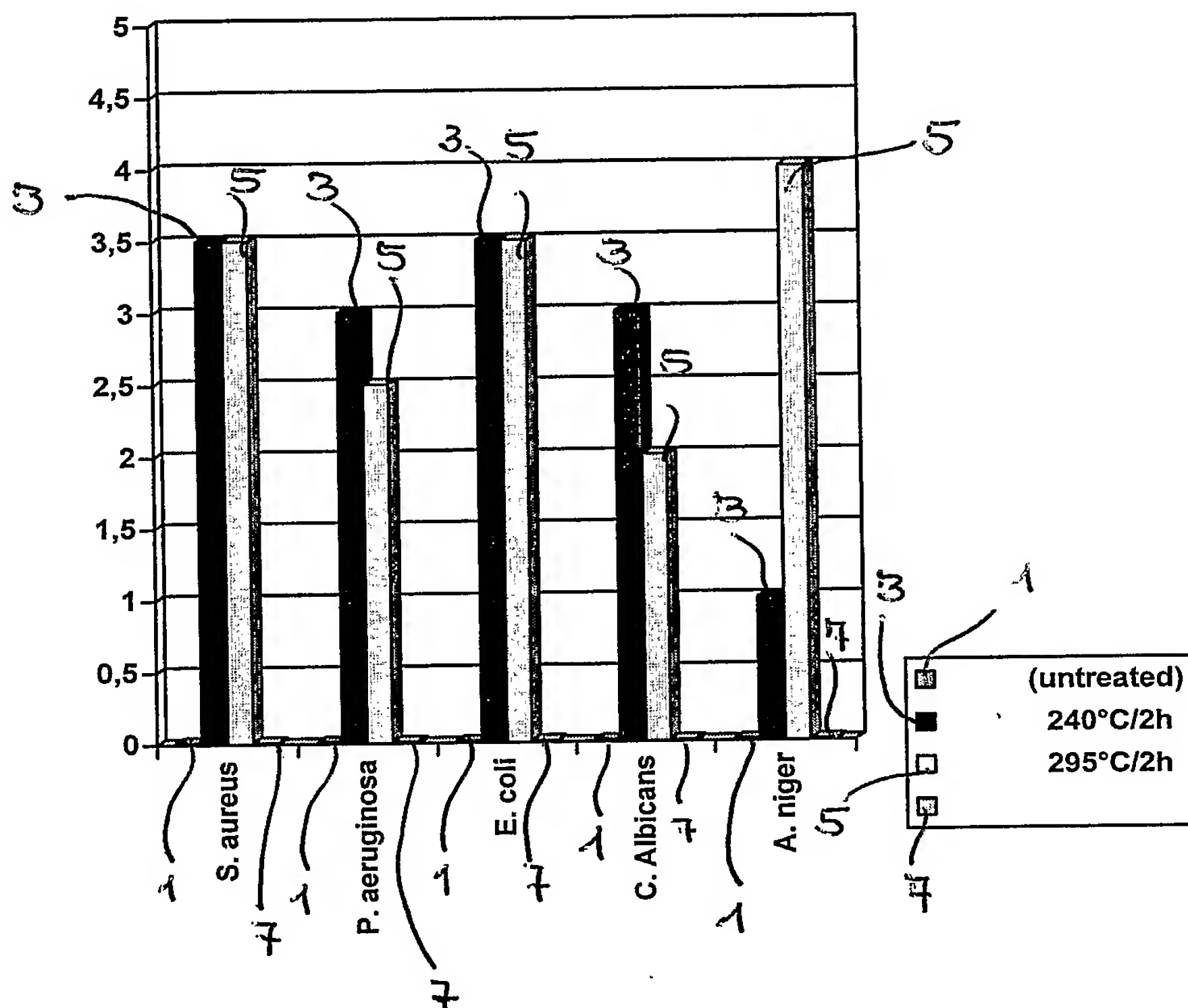
Antimikrobielle Glasoberflächen

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen, wobei die antimikrobielle Oberfläche eines Glases über Ionenaustausch in Salzbädern hergestellt wird.

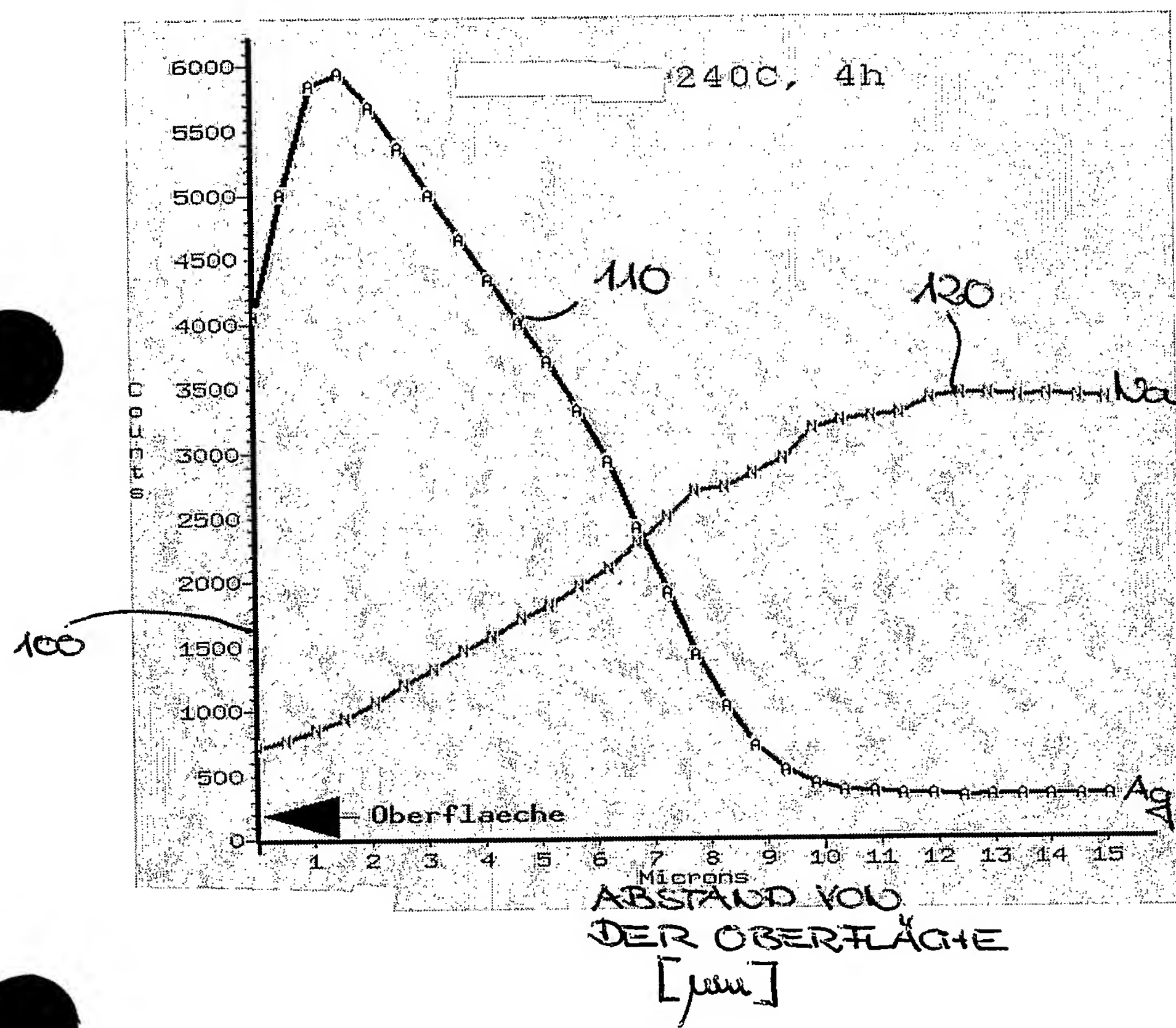
Figur 1:

Hemmhofftest:



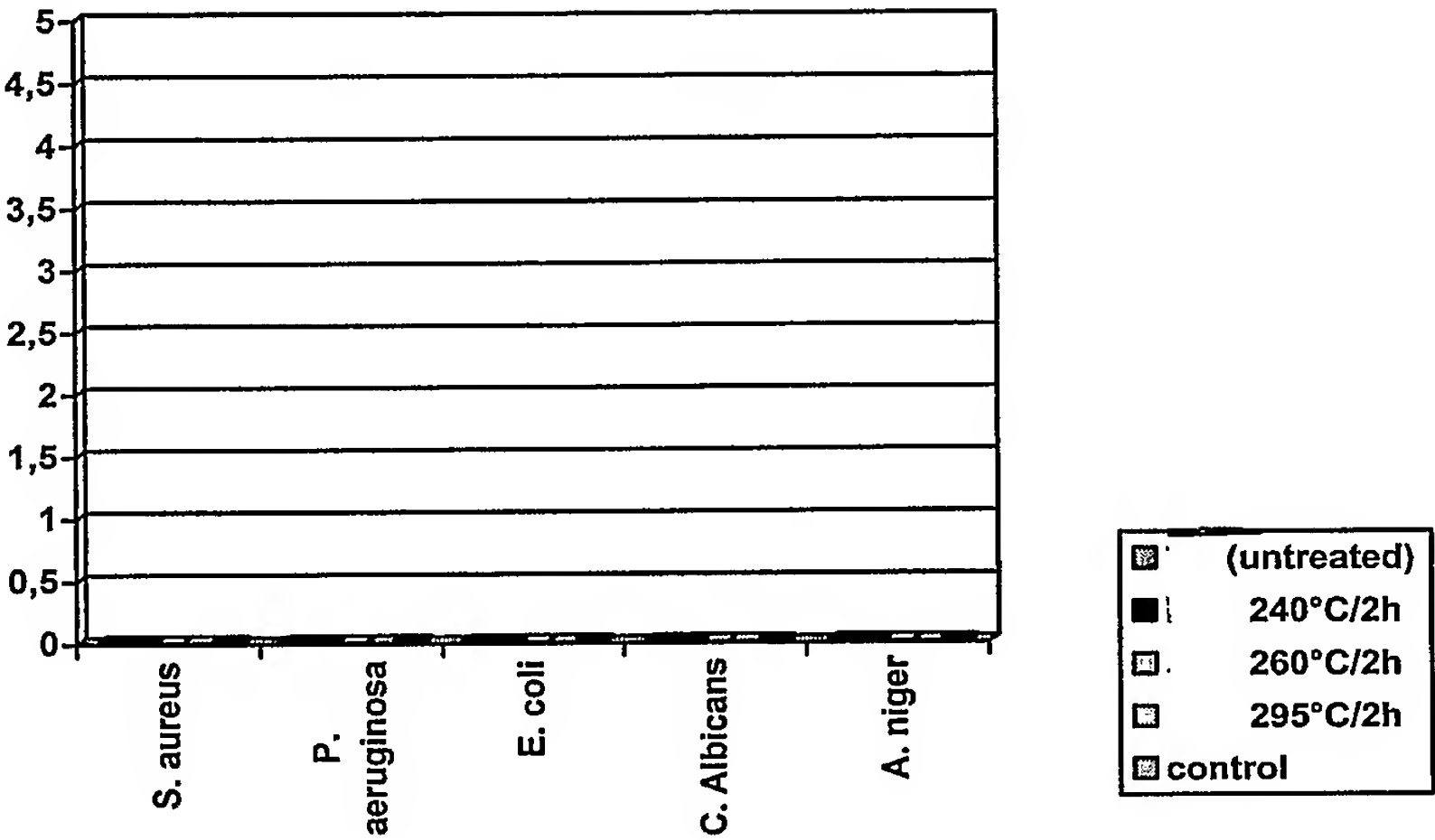
Figur 2:

EMP (Mikrosonde) Tiefenprofil, Konzentrationsprofil Ag und Na

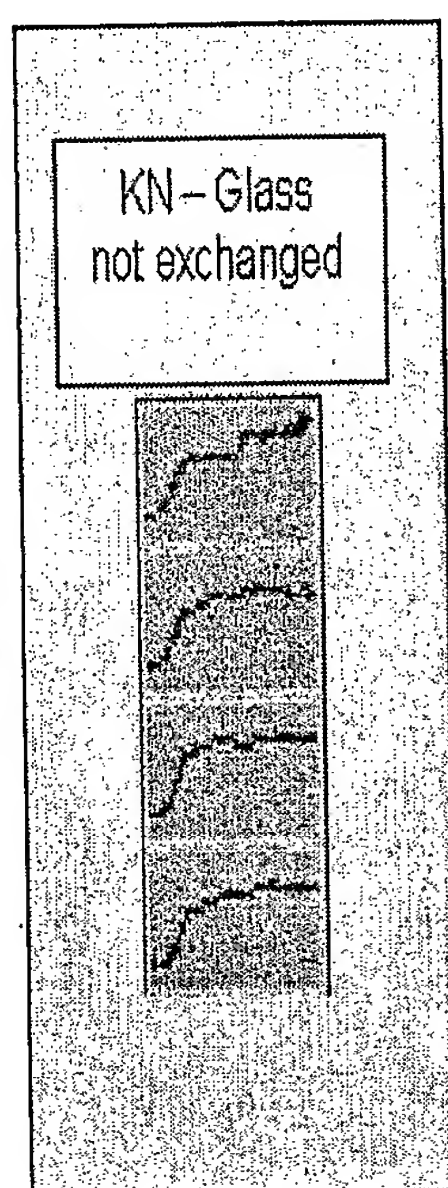


Figur 3:

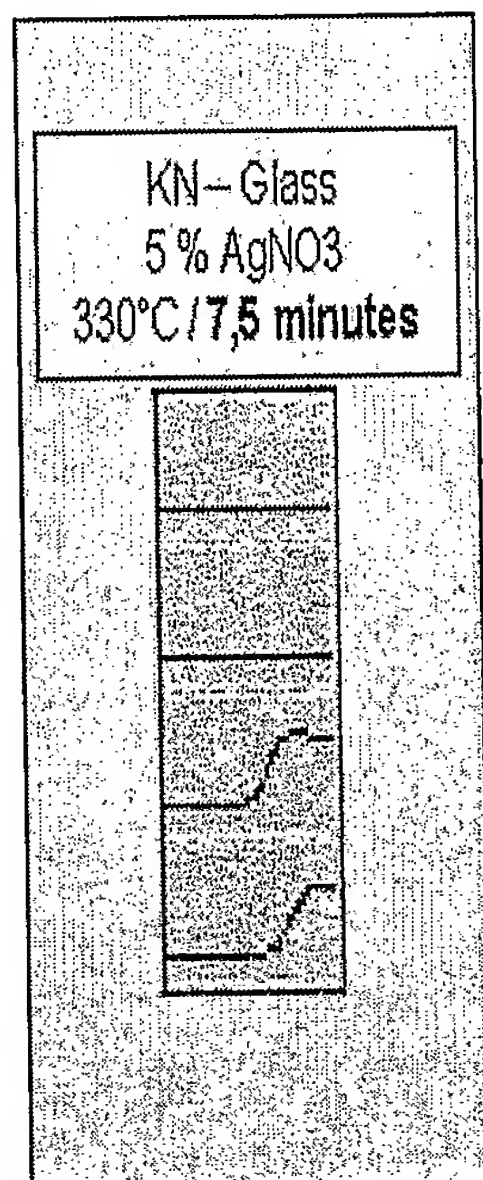
Hemmhofstest:



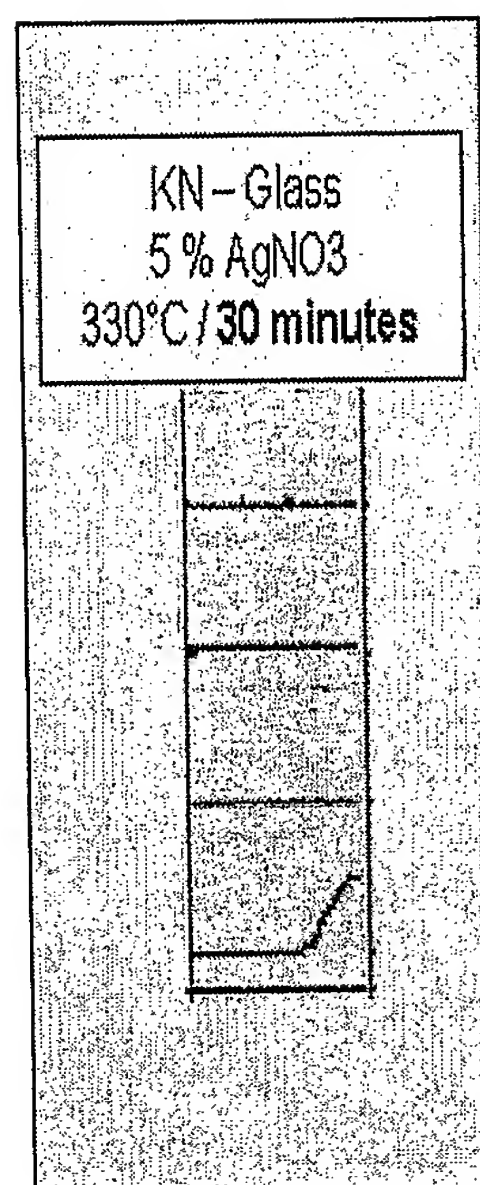
Figur 4:



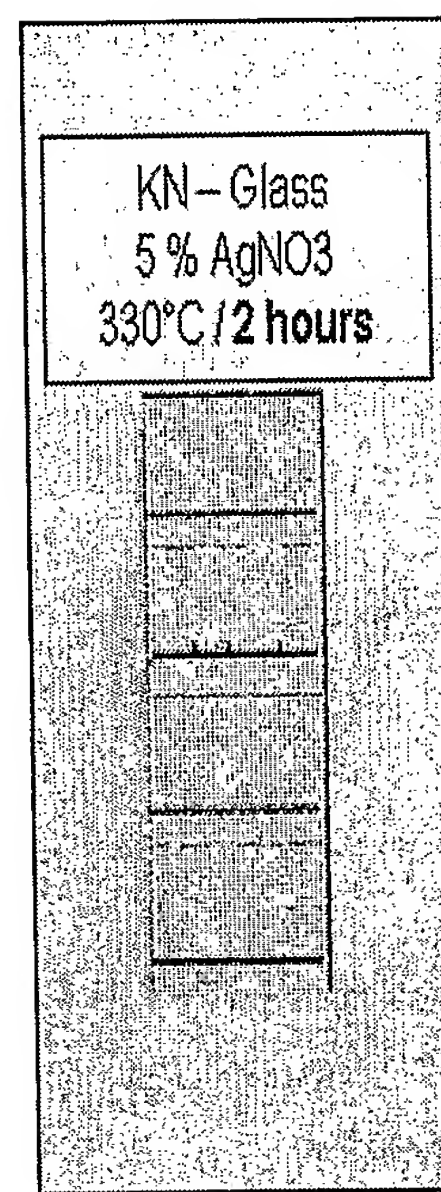
Figur 4a



Figur 4b



Figur 4c



Figur 4d

Figur 5:

EMP (Mikrosonde) Linienprofil, Konzentrationsprofil Ag und Na (Ausf. 2):

